

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-100803

(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
C08F 2/52  
C08G 61/12  
C08G 85/00  
C08J 5/18  
H01L 21/312

(21)Application number : 10-266851

(71)Applicant : NEC CORP  
NIPPON ASM KK

(22)Date of filing : 21.09.1998

(72)Inventor : KAWAHARA JUN  
HAYASHI YOSHIHIRO  
NAKANO AKINORI  
SHIMIZU MIKIO  
NISHIKAWA TOMOHISA

(54) MANUFACTURING EQUIPMENT OF POLYMER FILM AND FILM- FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide manufacturing equipment of a polymer film in which operation stability is improved by installing a cleaning mechanism in the manufacturing equipment, in which organic monomer is effectively evaporated and sprayed on a substrate, polymerizing reaction is generated, and high by accurate control of the thickness of a growing film is enabled.

SOLUTION: In this manufacturing equipment of a polymer film, an evaporation controller which holds the partial pressure of organic monomer to be lower than the saturation vapor pressure by introducing carrier gas and evaporates the organic monomer, a reaction chamber where evaporated organic monomer is sprayed on a substrate, together with the carrier gas and a polymer film containing the organic monomer in skeleton is formed on the substrate, a cleaning mechanism where the evaporation controller and a piping which connects the evaporation controller and the reaction chamber are filled with cleaning solvent which dissolves the organic monomer and cleaned, and an exhausting mechanism capable of exhausting the cleaning solvent without passing it through the reaction chamber are installed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 21.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application-converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3153190

[Date of registration] 26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-100803  
(P2000-100803A)

(43)公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 L 21/31		H 0 1 L 21/31	B 4 F 0 7 1
C 0 8 F 2/52		C 0 8 F 2/52	4 J 0 1 1
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 1
85/00		85/00	4 J 0 3 2
C 0 8 J 5/18		C 0 8 J 5/18	5 F 0 4 5
審査請求 有 請求項の数13 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-266851

(22)出願日 平成10年9月21日(1998.9.21)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(71)出願人 00022/973

日本エー・エス・エム株式会社  
東京都多摩市永山6丁目23番1

(72)発明者 川原 潤

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74)代理人 100070219

弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子膜の製造装置とこの装置を用いた成膜方法

(57)【要約】

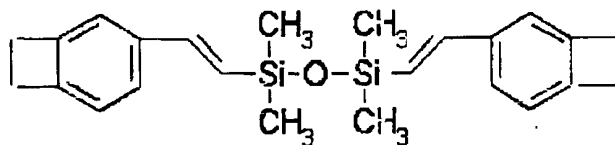
【課題】 本発明は、有機モノマーを効率良く気化させ、基板上に吹き付けて重合反応を行わせ、成長膜厚の高精度制御を可能とする有機高分子膜の製造装置に関し、さらに、この製造装置に洗浄機構を設けることにより、動作安定を向上でせしめた高分子膜の製造装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 有機モノマーを、キャリアガスの導入により該有機モノマーの分圧を飽和蒸気圧より低く保持し気化させる気化制御器と、気化した有機モノマーをキャリアガスとともに基板上に吹き付け基板上に該有機モノマーを骨格に含む高分子膜を成膜させる反応室と、前記気化制御器及び前記気化制御器と前記反応室を結ぶ配管に前記有機モノマーを溶解する洗浄溶剤を充填し洗浄する洗浄機構と、この洗浄溶剤を反応室に通すことなく排出することができる排出機構とを備えたことを特徴とする高分子膜の製造装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機モノマーを、キャリアガスの導入により該有機モノマーの分圧を飽和蒸気圧より低く保持し、気化させる気化制御器と、気化した有機モノマーをキャリアガスとともに基板に吹き付け、基板上に該有機モノマーを骨格に含む高分子膜を成膜させる反応室と、前記気化制御器及び前記気化制御器と前記反応室を結ぶ配管に前記有機モノマーを溶解する洗浄溶剤を充填し、洗浄する洗浄機構と、この洗浄溶剤を反応室に通すことなく排出することができる排出機構とを備えたことを特徴とする高分子膜の製造装置。

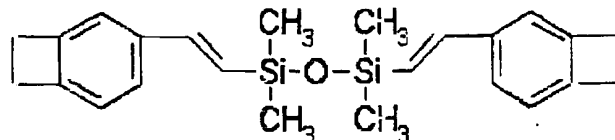
【請求項2】 前記反応室へ酸素を含有したガスを導入する導入口と、前記反応室内に気化した有機モノマーを



【請求項5】 有機モノマーのキャリアガスとして、有機モノマーに対して不活性なガスを用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の高分子膜の製造装置。

【請求項6】 前記不活性ガスが、ヘリウムガスである請求項5記載の高分子膜の製造装置。

【請求項7】 有機モノマーを気化制御器に供給する工程と、この気化制御器内で有機モノマーを加熱するとともにキャリアガスを供給し、該有機モノマーの分圧を飽和蒸気圧より低い状態に維持しながら有機モノマーを気化させる工程と、この気化した有機モノマーを含むキャリアガスを前記気化制御器から反応室に輸送し、さらに該反応室内のシャワーヘッドを介して前記有機モノマーを含むキャリアガスを該反応室内に設置された基板表面に吹き付け、有機モノマーを骨格に含む高分子膜を成膜させる工程と、前記気化制御器、及び前記気化制御器と前記反応室を結ぶ配管に前記有機モノマーを溶解する洗浄溶剤を充填し、洗浄し、洗浄後に排出する工程と、反応室を減圧しながら前記気化制御器及び前記気化制御器と前記反応室を結ぶ配管にキャリアガスを流して残留する洗浄溶剤をパージする工程とを含む高分子膜の成膜方法。



【請求項12】 有機モノマーのキャリアガスとして、有機モノマーに対して不活性なガスを用いることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の高分子膜の成膜方法。

【請求項13】 前記不活性ガスが、ヘリウムガスである請求項12記載の高分子膜の成膜方法。

キャリアガスとともに基板に吹き付けるシャワーヘッドと、前記シャワーヘッドに高周波を印加し、有機モノマーとキャリアガスおよび酸素含有ガスのプラズマを発生させる高周波発生装置とを備えた請求項1記載の高分子膜の製造装置。

【請求項3】 前記排出機構により排出された洗浄溶剤を回収する冷却トラップを備えたことを特徴とする請求項1または2記載の高分子膜の製造装置。

【請求項4】 前記有機モノマーが下記化学式に示すジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーである請求項1～3のいずれかに記載の高分子膜の製造装置。

【化1】

【請求項8】 前記有機モノマーを気化させる工程が、気化制御器内での有機モノマーの重合反応速度が有機モノマーを気化制御器に供給する供給速度の100分の1以下となる温度範囲で該有機モノマーを気化させる工程であることを特徴とする請求項7記載の高分子膜の成膜方法。

【請求項9】 前記気化制御器と前記反応室を結ぶ気化原料供給配管の内壁および前記反応室の内壁を、該気化制御器内の該有機モノマーの気化温度以上とする請求項7または8に記載の高分子膜の成膜方法。

【請求項10】 前記気化制御器と前記気化原料供給配管と前記反応室を減圧するための排気ポンプの前段で、少なくとも有機モノマー気化温度以下に保たれた冷却トラップを用いてキャリアガスに含まれる有機モノマーを回収することを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の高分子膜の成膜方法。

【請求項11】 前記有機モノマーが下記化学式に示すジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーである請求項7～10のいずれかに記載の高分子膜の成膜方法。

【化2】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子及びその素子間を結ぶ配線間を絶縁する膜の成膜方法および成膜装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路の設計ルールは縮小を続けており、それに伴い配線による遅延による性能劣化が顕在化している。つまり、半導体集積回路の配線信号遅延は配線CR時定数(C:配線容量、R:配線抵抗)によって決まるが、配線幅の減少による配線抵抗の増大と、配線間隔の減少による配線間容量の増大で配線CR時定数がトランジスタのスイッチング速度向上に追従できない状態が懸念されている。現在、半導体集積回路の配線材料にはアルミ合金が使用されているが、配線の低抵抗化のため銅配線や銀配線が検討されている。

【0003】一方、配線間容量を低減するために、現在のシリカ( $\text{SiO}_2$ )系絶縁膜よりも比誘電率の低い絶縁膜材料が検討されている。比誘電率の低い絶縁膜としては、フッ素添加シリカ( $\text{SiOF}$ )やポーラスシリカや有機高分子膜(有機絶縁膜)が知られている。フッ素添加シリカは膜中フッ素と水分あるいは水素との反応によって生じるフッ酸で配線金属の腐食が発生したり、フッ素が脱離することにより誘電率が增大するといった課題がある。ポーラスシリカは比誘電率2以下が可能である点が期待されている。

【0004】しかしながら、微小空孔の中への水分凝縮で比誘電率が増大したり、絶縁耐圧が低下したりする場合がある。現在、半導体集積回路上の多層配線間を絶縁する層間絶縁膜として、耐熱性・耐吸湿性に優れた有機高分子膜の開発が急がれている。耐湿性に関しては、有機モノマー中に親水基が含まれないことが肝要であり、またその有機高分子膜の骨格たる有機モノマーからの重合反応中に水の縮重合反応を経ないことが望ましいとされている。ここで有機モノマーとは有機モノマーを構成

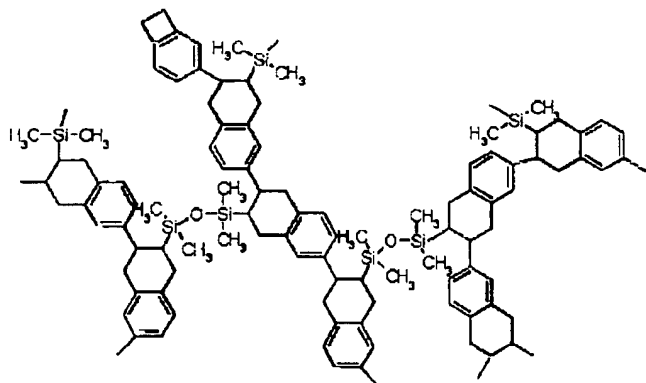
単位として重合反応を生じ、有機高分子(有機ポリマー)を形成するものを指す。

【0005】このような機能性有機高分子膜の成膜方法として、有機モノマーのスピンコーティング法がある。このスピンコーティング法は、有機高分子膜の成膜に広く用いられている方法である。この場合、有機モノマーは溶媒に溶解されており、成膜過程では溶媒を除去するとともに、有機モノマーの加熱によりモノマーの重合反応を進行させる。この結果、2次元あるいは3次元の網目構造膜や、高分子膜が形成される。生成物である有機絶縁膜を構成する骨格となるのは、有機溶剤にとけていた有機モノマーの構造である。

【0006】例えば、“REAL-TIME FT-IR STUDIES OF THE REACTION KINETICS FOR THE POLYMERIZATION OF DIVINYLSILOXANE BIS BENZOCYCLOBUTENE MONOMERS”(Material Research Symposium Proceeding Vol.227 p.103,1991)T.M.Stokich, Jr., W.M.Le e, R.A.Peters(以下文献1)には、ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマー(以下DVS-BCBモノマー)をメシチレンに溶解させた溶液をスピン塗布した後、 $100^\circ\text{C}$ でベークして溶媒であるメシチレンを除去し、その後、さらに $300^\circ\text{C}$ ~ $350^\circ\text{C}$ まで加熱するとベンゾシクロブテン中の炭素四員環の熱開環重合反応で、下記化学式に示すジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーを骨格とした3次元分子鎖からなる有機高分子膜の成膜についての記述がなされている。

【0007】

【化3】



【0008】スピンコーティング法の場合、有機モノマーを溶剤に溶かし、この溶解物をスピン塗布するわけであるが、スピンコーティングの際に溶解物の90%程度は基板外に飛ばされるため出発原料の使用効率が悪い。また、スピン塗布膜をベーク炉中で加熱して、まず溶剤を除去した後、さらに高温で加熱して有機モノマーの高分子化反応を生じさせて有機高分子膜を形成するわけであるが、ベーク炉中に酸素があると、酸素と有機モノマーの一部が反応して目的とした有機高分子膜にはならない場合もある。例えば、ジビニルシロキサンビスベンゾ

シクロブテンモノマーをメシチレンに溶解させた溶解物をスピンコーティングした後、ベークする際の雰囲気中の酸素濃度は100ppm以下である。このため、ベーク炉全体を窒素ガス置換する必要があり、低コストでの実現がむずかしい。さらに、溶剤に溶け込んでいる溶存酸素と有機モノマーがベーク時に反応する場合もあるため厳密な雰囲気制御が必要とされるが、これをスピンコーティング法で行うことは困難である。また、スピン塗布は局所排気されたスピン塗布室で行うが、この際浮遊しているごみ粒子やスピン塗布室の内壁にこびりつき

乾燥、固化した有機モノマーの微粒子がスピン塗布膜に混入して、膜質を劣化させる場合もある。さらに、スピン塗布の場合、大量の有機溶剤を必要とし、工場排気処理の負荷が大きいといった課題もある。

【0009】また、本発明者らは、現段階では未公開技術であるが、特願平09-164688にて機能性有機高分子膜の成膜方法として有機モノマーの蒸発法を提案している。この方法は、有機モノマーを蒸発させて、気相中のモノマーを基板上で重合化して有機高分子膜を得る方法である。図22に、この有機モノマーの直接気化による有機膜成膜装置を示す。タンク55中の有機モノマー1を減圧下で加熱して蒸発させる。ついで反応室を排気ポンプ50により減圧し、気化原料配管56を通して蒸発した有機モノマーを反応室51に送る。有機モノマー分子は半導体集積回路が形成された半導体基板53の表面に吸着し、基板加熱部54によって供給される熱エネルギーによって重合反応が進行し、架橋構造を形成し有機絶縁膜52を形成する。

【0010】特願平09-164688に記載された発明は、スピンコーティング法と比較して出発原料の使用効率が非常に良いという点で優れていた。しかしながら、有機モノマーを気液界面から気化させる方法を採用しているため、有機モノマーの蒸発が有機モノマーの蒸気圧に大きく依存し、有機モノマーの高温加熱が必要であった。一方で、有機モノマーは反応性を持つため、高温では重合反応も進行し、有機モノマーの気化が不安定になりやすいといった場合があり、改善が求められていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記課題に鑑み、現段階では未公開技術であるが、特願平10-170016（以下文献2）において機能性有機高分子膜の成膜方法としてMVP（Monomer-vapor Polymerization）法を提案している。この方法は、高分子膜の骨格たる有機モノマーを気化させて、キャリアガスを用いて気相中を輸送し、反応室中に設置された基板表面に吹き付けることで、基板表面に有機高分子膜を形成するものである。通常のCVD法では、例えば液体有機シリカソースであるTEOS（テトラエチルオルソシリケート： $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ）を気化させて反応室内でシリコン酸化膜を得る場合、反応室内で別配管径路より供給されるオゾンや酸素と気相中で化学反応を行わせて、 $\text{SiO}_2$ 膜を成膜する。この場合、出発原料（TEOS）の化学構造とは異なった膜（ $\text{SiO}_2$ ）が成膜する。一方、文献2のように、有機モノマーを気化させる場合、気相輸送された有機モノマーが基板上で重合反応を起こす。従って、基板上に出発原料の構造を骨格とした膜を高精度に成膜できるという顕著な効果を奏するのである。従来のCVD法と区別するため、特願平10-170016による高分子膜の成膜方法を、MVP（Mo-

nomer-Vapor Polymerization）法と呼ぶ。

【0012】しかしながら、MVP法においても、いくつかの技術的課題が明らかになった。まず、第1の課題は、原料有機モノマーの気化に関するものである。例えば、熱により重合する原料を用いる場合、気化は通常、原料の蒸気圧に大きく依存するため、気化効率を向上させるために気化温度は高温を用いることが望ましい。しかし、気化制御器内で有機モノマーをあまり高温状態とすると、有機モノマーは気化制御器内でも重合するため、気化制御器の動作不安定あるいは故障の原因となる。

【0013】第2の課題は、気化制御器で気化された原料が、反応室に至る配管内の圧力並びに温度条件によっては原料が再度液化してしまうことである。原料が気相を保持できるか液相に戻るかは温度と圧力および原料の飽和蒸気圧で決定される。また、気化制御器から反応室までの配管の間にバルブ等の流路の断面積が小さいところがあると、そこだけ圧力が高くなったり温度が低くなったりするため、その内部で再液化する可能性がある。再液化により供給量が不安定になったり、バルブ等の動作が不安定になる可能性がある。

【0014】第3の課題は、一度原料が配管内で再液化してしまうと、その液体を除去することが困難であるということである。気化を維持するために配管は加熱されており、第2の課題に示したような原因で配管内において再液化が生じて、そのまま長時間配管内に再液化した液体が存在していると、配管内で反応を始めてしまい、配管内で重合する。気化制御器から反応室までの配管には流路の断面積が非常に小さなおとところがあると再液化する可能性があるため、こうした部分では配管が閉塞することが考えられる。

【0015】さらに、反応室から排気ポンプの間においても、原料が排気ポンプ内へ供給されるとポンプ内の状況により、ポンプの動作不安定や故障原因となることも考えられる。

【0016】さらに第4の課題として、第3の課題で生じる、配管内に再液化した液体を除去するために溶剤を用いて洗浄を行うと、洗浄液が汚染源となることである。これを回避するためには、不要なところ、特に反応室には溶剤を供給せずに洗浄を行う必要がある。さらに第3の課題同様、溶剤が排気ポンプ内へ供給されるとポンプ内の状況により、ポンプの故障原因となることも考えられる。

【0017】本発明は、以上のような問題に鑑みてなされたものであって、有機モノマーを効率良く気化させ、基板上に吹き付けて重合反応を行わせ、膜厚の高精度制御を可能とする有機高分子膜の製造装置に関し、さらに、この製造装置に洗浄機構を設けることにより、動作安定性の向上を図った有機高分子膜の製造装置を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機モノマーを、キャリアガスの導入により該有機モノマーの分圧を飽和蒸気圧より低く保持し気化させる気化制御器と、気化した有機モノマーをキャリアガスとともに基板に吹き付け、基板上に該有機モノマーを骨格に含む高分子膜を成膜させる反応室と、前記気化制御器、及び前記気化制御器と前記反応室を結ぶ配管に前記有機モノマーを溶解する洗浄溶剤を充填し洗浄する洗浄機構と、この洗浄溶剤を反応室に通すことなく排出することができる排出機構とを備えたことを特徴とする高分子膜の製造装置に関する。

【0019】さらに本発明は、有機モノマーを気化制御器に供給する工程と、この気化制御器内で有機モノマーを加熱するとともにキャリアガスを供給し該有機モノマーの分圧を飽和蒸気圧より低い状態に維持しながら有機モノマーを気化させる工程と、この気化した有機モノマーを含むキャリアガスを前記気化制御器から反応室に輸送しさらに該反応室内のシャワーヘッドを介して前記有機モノマーを含むキャリアガスを該反応室内に設置された基板表面に吹き付け有機モノマーを骨格に含む高分子膜を成膜させる工程と、前記気化制御器、及び前記気化制御器と前記反応室を結ぶ配管に前記有機モノマーを溶解する洗浄溶剤を充填・洗浄し洗浄後に排出する工程と、反応室を減圧しながら前記気化制御器及び前記気化制御器と前記反応室を結ぶ配管にキャリアガスを流して残留する洗浄溶剤をパージする工程とを含む高分子膜の成膜方法に関する。

【0020】本発明においては、有機モノマーを定量的に基板表面に吹き付けるため、出発原料の使用効率は高い。また生成物である有機高分子膜は、出発原料たるモノマーの骨格を引き継ぐことから、出発原料モノマーの構造に対応した高分子膜を得ることができるといった高分子膜構造の制御性に優れている。

【0021】特に蒸気圧が低くかつ高温ではすみやかに重合反応が開始してしまうといった有機モノマーの気化に関して、キャリアガスを導入して有機モノマーの分圧を有機モノマーの飽和蒸気圧より下げるといった手法で重合反応速度が極めて遅い低温加熱下においても十分な気化が得られる。さらに、この有機モノマーを含むキャリアガスをポンプにより排気されている密閉された反応室内の基板上に有機モノマーの重合反応を進行させるため、有機モノマーが酸素等の反応性ガスと反応することではなく、得られる高分子膜の一部酸化による誘電率増加等の特性劣化が生じる恐れはない。

【0022】さらに、有機モノマーが気化制御器内もしくは配管中で再液化し、付着しても、洗浄溶剤を充填し洗浄することにより、配管内及び気化制御器の中を清浄な状態に保つことが可能となる。この洗浄溶剤は、反応室に通すことなく排出することが必要である。これは、

反応室を洗浄後の洗浄溶剤で汚染してしまうことを防ぐためである。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明においては、液体原料の気化方式には、ダイレクトリキッドインジェクション方式を採用した。バブリングやベークイングシステムといった気化方式では気化供給する必要以上の原料も加熱されるが、本方式では加熱される原料は、供給量と気化制御器内部のわずかな量だけとなり、気化時以外の加熱による原料の化学反応量を最小限に抑えることができる。

【0024】図2は、図1の気化制御器6を気化制御器を模式的に示した断面図である。以下、図1、図2を用いて説明する。この気化制御器は、シールド6cを挟んでヘッド6aとボディ6bのわずかな隙間空間を気化室6fとし、この気化室6fに、該ボディ6bのキャリアガス供給孔6dからキャリアガスが、そして有機モノマー供給孔6eからDVS-BCBモノマー（有機モノマー1）が供給される構造となっている。この有機モノマー供給孔6eの周りボディ6bの表面近傍を加熱するためのヒータ6gで有機モノマー1は所定温度に加熱される。そして、排気ポンプ10で減圧された反応室11とつながる気化原料供給配管35aを介して気化室6fが減圧され、気化した有機モノマー1がキャリアガス2によって運び出される。なお、モノマー供給孔6eの直上のヘッドにつけられたダイアフラムバルブ6hがピエゾ素子によって上下に駆動し、一定流量の有機モノマーが供給された後有機モノマー供給孔6eの開口部は閉じる。この気化制御器は、気化制御器内に供給される少量の有機モノマーを加熱するだけで気化が行われることから熱効率がよく、特に本発明のように、飽和蒸気圧が低くかつ高温、長時間の加熱で容易に重合反応が生じるような有機モノマーを用いる場合には好適に用いられる。

【0025】次に、かかる気化制御器6を用いた場合の気化条件であるが、排気ポンプの排気能力が一定の場合、気化室6fの全圧Pはキャリアガスの流量の関数となる。なお、ここでは有機モノマーの飽和蒸気圧は小さいために無視する。キャリアガスとしては、酸素および水を含有していないことが必須条件であるが、飽和蒸気圧が低くかつ温度に敏感な有機モノマーの場合熱伝導率が高いことが望ましい。Heは最も適したものであるが、有機モノマーと反応しないArやN<sub>2</sub>でもよい。図4に本発明で用いた気化制御器の気化室内の全圧P（Torr）とHeキャリアガス供給量C（sccm）の一例を示す。キャリアガス流量の増加に伴い、気化室内の全圧は増加する。すなわち、気化室内の全圧Pは、P（C）と表現される。

【0026】DVS-BCBモノマー（有機モノマー1）の飽和蒸気圧P<sub>m</sub>は温度の増加に対して指数関数に従うように増加する。例えば、125℃で0.0078 Torr、150℃で0.047 Torr、175℃で

0.21 Torrである。すなわち、有機モノマーの飽和蒸気圧 $P_m$ は温度の関数であり、 $P_m(T)$ と表現される。

【0027】キャリアガスを用いた場合、有機モノマーの分圧がその飽和蒸気圧よりも低ければ気化が可能となる。有機モノマーの分圧は、気化制御器内の全圧 $P(C)$ とモル分率の積である。

【0028】供給した有機モノマーがすべて気化したとすると、キャリアガスの供給速度が $C(sccm)$ であるとき、気化制御室内の有機モノマーのモル分率 $R_m$ は、有機モノマーの供給速度 $S1(g/min)$ 、有機モノマーの分子量 $M_m(g/mol)$ とすると、

【0029】 $R_m = \{ \{ S1(g/min) \div M_m(g/mol) \} \times 22400(cc/mol) \} \div C(sccm)$

【0030】と近似計算される。その結果、気化条件は、

【0031】 $P(C) \times R_m < P_m(T) \cdots (式1)$

【0032】となる。キャリアガス流量が、有機モノマーの供給速度が無視できるほど大きいときには、有機モノマーのモル分率 $R_m$ が非常に小さくなり、有機モノマーの気化に必要な気化制御器内の全圧 $P(C)$ は数Torr程度の大きさでも気化条件を満たすことができる。ところで、キャリアガスを用いた場合の有機モノマーの気化条件は(式1)で表わせるが、それを変形すると、

【0033】 $S1 < v(C, T) \cdots (式2)$

$v(C, T) = \{ M_m \times C / 22400 \} \times \{ P_m(T) / P(C) \}$

【0034】となり、気化制御器に供給するある一定量の有機モノマーを気化するために必要なキャリアガスの供給量 $C$ と気化温度 $T$ の条件範囲が求まる。ここで、キャリアガスの供給量 $C(sccm)$ 、有機モノマーの供給速度 $S1(g/min)$ 、有機モノマーの分子量 $M_m = 390(g/mol)$ 、気化制御器内の全圧 $P$ 、気化温度 $T$ である。

【0035】具体的には、全圧 $P$ とキャリアガスの供給速度の関係(図3)と、DVS-BCBモノマーの飽和蒸気圧と温度(気化温度 $T$ )の関係とを、(式2)に代入し、さらに気化安全率 $\beta$ (ここでは、 $\beta = 0.5$ )を(式2)右辺に積算することで、キャリアガスの供給速度をパラメータとして、気化温度 $T$ と最大モノマー供給量 $C$ の関係が求められる。この求められた気化特性曲線は、気化制御器の構造に依存するものであり、また気化安全率 $\beta$ の設定で異なるものであるが、図5にその一例を示す。

【0036】キャリアガス供給量が一定の場合、気化温度が高いほど有機モノマーの最大供給量も増大しているが、これは気化温度上昇による有機モノマーの飽和蒸気圧の増大に対するものである。かかる特性曲線の下側の

領域で、有機モノマーの気化が安定に進行するわけであるが、この安定気化領域は、キャリアガスの供給速度の増加より拡大していることがわかる。

【0037】一方、気化温度の上昇に伴って、有機モノマーの重合速度が増大し、重合によりモノマーの気化が抑制されることを考慮する必要がある。そこで、例えばジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーを有機モノマーとして用いた場合の有機モノマー重合速度の温度依存性を図3に示す。ここでは、加熱時間による分子量の変化をGPC(Gel Permeation Chromatography)法により測定し、ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーの未重合率 $(1-\alpha)$ を計算した。したがって、図3に示すのは、未重合率 $(1-\alpha)$ の対数と加熱時間の関係である。未重合率 $(1-\alpha)$ の対数、すなわち $\log(1-\alpha)$ が加熱時間に対して線形減少しており、1次反応速度式に従って重合反応が進行していることがわかる。この加熱時間に対する $\log(1-\alpha)$ の傾きは加熱温度が高いほど大きい。

【0038】例えば、該モノマーを1分間加熱すると、150℃加熱の場合0.03%のモノマーが重合反応を生じた過ぎないが、170℃では0.24%に増加し、180℃では1%以上に達した。従って、重合反応は気化温度を上げることにより急速に進行する。また、装置待機時においては気化制御器内に保持されているジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーは、わずかずつではあるが重合が進行する。スタンバイ時間が長時間、例えば数日にわたると、150℃のようなかなり重合速度の遅い温度でも、重合反応の進行を無視できなくなってくる。

【0039】以上のように、本MVP法を行う上で、有機モノマーの気化速度と重合速度の相対関係が重要であり、本発明者らは、有機モノマーの重合速度が気化速度の100分の1以下であれば実用上問題ないことを見出した。

【0040】また、このような気化方式においては気化条件の改善と気化された原料の輸送のためにキャリアガスを気化制御器に供給するが、供給の際にキャリアガスを気化温度とほぼ同じすることが好ましい。そのため、例えば、気化制御器のキャリアガス導入配管内に金属製のフィルタを設置して、これを加熱することにより、キャリアガスを加熱し、加熱の確認として、配管内に熱電対を設置して、間接的にガスの温度を測定する。

【0041】図面を参照して説明すると、本発明の実施の態様を説明するための概要図である図1において、キャリアガス2は気体流量制御器7aを経てバルブK30へ至る配管内に設置されたフィルタ8へ供給される。フィルタ8はヒータ12により加熱されており、この機構によりキャリアガスは加熱され、バルブK30を経て気化制御器6へ供給される。また、フィルタ8とバルブK30をつなぐ配管内には熱電対9を設置し、間接的にガ



スの温度を測定できる。

【0042】これにより、気化制御器6内に供給されるキャリアガス2は気化制御器6から熱を奪うことはなく、気化制御器6の熱は液体原料である有機モノマー1の気化のみに使われ、気化効率を向上させることができる。また、気化した有機モノマー1との熱交換も小さくでき、有機モノマー1の再液化を防止することができる。

【0043】気化した原料は、飽和蒸気圧を超えない限り気相を保持できる。気化制御器から反応室までの供給配管はバルブを含めヒータにより加熱され、また、流路断面の大きな配管とバルブを用いることにより、圧力が局所的に上昇することなく、原料の再液化を防止することができる。

【0044】次に、本装置の洗浄機構及び洗浄後の洗浄溶剤の排出機構について説明する。気化制御器内の原料は気化制御器の熱に気化時以外（待機時など）にも曝されており、原料の熱による反応が懸念されるが、図1のごとく、成膜終了後、原料の反応が進行する前に配管内及び気化制御器内を原料を溶解することのできる液体（洗浄溶剤）で配管内を満たせる構造とすることで、十分な洗浄を行うことができ、これにより配管の閉塞等を回避することができる。

【0045】この洗浄溶剤の排出には、やはり図1のごとく、反応室を経由しない配管経路を設けることにより、洗浄溶剤を用いるために発生する反応室の汚染等の問題を回避することができる。またその配管は反応室までの配管同様に加熱可能な配管とすることで、以下に述べる水冷トラップまでの径路において原料を再液化させることなく排気することができ、また洗浄溶剤の排出速度を高くすることができる。

【0046】また、成膜後あるいは洗浄後の原料・洗浄溶剤ともに排気ポンプ手前の水冷トラップを経て排気することで、水冷トラップ内に原料・洗浄溶剤を回収することができ、原料・洗浄溶剤を排気ポンプに導入されることにより発生する障害を回避することができる。

【0047】反応室11は、排気ポンプ10により減圧される。反応室11の内部には基板加熱部15が設けられ、その上に半導体集積回路が形成された半導体基板14が固定される。液体有機膜原料1はバルブ26、バルブ23、液体流量指示器5を経て、気化制御器6に供給される。気化制御器6は加熱され、供給量を制御しながら気化を行う。反応室11には、ヒータ12を備えた気化原料供給配管35を経て、気化制御器6で気化された気化された有機モノマー1が供給され、半導体集積回路が形成された半導体基板14の表面で基板加熱部15からの熱エネルギーを受けて、あるいはシャワーヘッドに印加されるRF電力により発生するプラズマのエネルギーを受けて、有機モノマー1が重合反応して半導体基板表面上に有機絶縁膜13が成膜される。

【0048】未反応の原料は、反応室11が排気ポンプ10により減圧されていることから、気相のままヒータ12により加熱されている配管を経て水冷トラップ16へ到達する。水冷トラップ内では温度が低いため原料は気相を保つことができず、トラップ16内で液化される。排気ポンプ10には原料が送られることなく、水冷トラップ16内で回収される。

【0049】配管内を洗浄溶剤で洗浄する際にはバルブD23、バルブE24、気化制御器6内部のバルブ6hを閉じた状態で洗浄溶剤3を供給し、配管内を洗浄溶剤3で満たす。これにより、配管内や気化制御器内で一部反応した原料を洗浄溶剤3に溶解する。その後バルブC22を閉じ、バルブA20を閉じ、バルブB21を開け、気化制御器6内部のバルブ6hを開けることで、洗浄溶剤3と溶解した原料は水冷トラップ16へと送られる。溶解した原料はもちろん、洗浄溶剤3も排気ポンプに送られることなく、水冷トラップ16内で液体として回収される。

【0050】また本発明において用いられる洗浄溶剤3は有機モノマーの溶剤となる液体である。例えば、DV S-BCBモノマーの場合、メシチレン、ヘキサメチルケトン、テトラリン等を挙げることができる。

【0051】また本発明において用いられるキャリアガスとしては水素ガス、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、ネオンガス等の有機モノマーに対して不活性なガスを適宜使用することができる。

【0052】本発明は上述のように、液体有機絶縁膜原料モノマーを気化するさいに気化方法としてできるだけ熱負荷の小さい方法を用いることに加えて、気化に用いるキャリアガスを加熱すること、気化した原料を再液化させないための加熱並びに圧力損失の低い配管・バルブを用いること、供給システム全体を液体により洗浄できる機構を備えていること、その洗浄溶剤を洗浄終了後に反応室を通さずに排気ポンプへ排出できること、洗浄により排出された原料と洗浄溶剤の混合物を排気ポンプ入口で回収できることにある。

【0053】（実施例1）図1を用いてさらに詳しく本発明の実施態様について説明する。本発明の高分子膜成膜装置の一実施態様としては、大別して有機モノマータンク17、液体流量指示器5、気化制御器6、キャリアガス加熱フィルタ8、気体流量制御器7a、7b、反応室11、配管加熱ヒータ12、冷却トラップ16、排気ポンプ10、洗浄溶剤タンク3からなり、その他にキャリアガス2、クリーニングガス19、パージガス19および圧力送出ガス4を導入する配管と制御バルブから構成される。ここで、有機モノマータンク17にはジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマー（DV S-BCBモノマー）が満たされ、また洗浄溶剤タンク3には、メシチレンが貯えられる。また、キャリアガス2、パージガス19および圧力送出ガス4はいずれもへ

リウム (He) である。クリーニングガス 34 は、 $\text{SF}_6$  と酸素あるいはオゾンの混合気体である。また  $\text{CF}_4$  や  $\text{C}_2\text{F}_6$  といったフッロカーボンガスと酸素あるいはオゾンの混合気体でもよい。

【0054】以下、図 1 を用いて該高分子膜成膜装置による DVS-BCB モノマーの気化から DVS-BCB 高分子膜成膜にいたる一連のプロセスを説明する。まず、初期状態では、気化制御器内のダイヤフラムバルブ 6h、バルブ B21、バルブ I28 を“開”とし、排気ポンプ 10 で、反応室 11、排気配管 40、廃液配管 39、気化制御器 6、液体流量指示器 5、気化原料供給配管 35a、35b、および有機モノマー配管 36c、36d を真空引きをする。また、配管加熱ヒータ 12 によりキャリアガス供給配管 38 および気化原料供給配管 35a、35b、廃液配管 39、排気配管 40 を、有機モノマーの設定気化温度と同じあるいは該有機モノマーの重合反応が顕著（重合速度  $> 1\%$ /分）にならない範囲でわずかに高い温度に加熱する。

【0055】例えば、DVS-BCB モノマーの気化温度を  $150^\circ\text{C}$  にした場合、該配管加熱温度を  $170^\circ\text{C}$  とする。配管温度は、配管各所に設置された熱電対 9 によりモニターし、常に設定温度となるよう配管加熱ヒータを制御する。

【0056】気化制御器内のダイヤフラムバルブ 6h とバルブ B21、を“閉”、バルブ K30、バルブ A20 を“開”とし、キャリアガス供給配管 38 よりキャリアガス (He) 2 を気体流量制御器 7a とキャリアガス供給フィルタ 8 を介して気化制御器 6 に供給し、さらに気化原料供給配管 35a、35b を介して反応室 11 に流し、排気配管 40 を介して排気ポンプ 10 で装置外に排気する。

【0057】ここでは、気化制御器を  $150^\circ\text{C}$  に加熱し、またキャリアガス加熱フィルタ 8 で He ガスを気化温度と同じ温度まで加熱する。気化制御器 6 に導入する He ガスを予め気化温度まで加熱しておくことで、温度低下による気化した DVS-BCB モノマーの再液化を防止する。ここで、キャリアガスの予備加熱温度も気化温度と同じにすることが原則ではあるが、有機モノマーの重合反応が顕著（重合速度  $> 1\%$ /分）とならない温度、例えば DVS-BCB では  $175^\circ\text{C}$  程度まで高くすることも可能である。ただし、この予備加熱温度も本高分子膜成膜装置に用いているバルブの耐熱温度（ここでは、例えば  $200^\circ\text{C}$ ）を超えないように設定する必要がある。ここでは、DVS-BCB モノマーの気化温度  $150^\circ\text{C}$  の気化特性曲線より、He キャリアガス流量  $500\text{ sccm}$  とした。この条件の場合、気化制御器の全圧 P は、 $7\text{ Torr}$  であり、反応室 11 は  $2.0\text{ Torr}$  であった。また、反応室 11 内に設置された基板加熱部 15 により、半導体集積回路が形成されたシリコン基板（半導体基板）14 を  $300^\circ\text{C}$  に加熱した。DVS-B

CB を用いた場合の基板加熱温度は  $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  の範囲が適当である。その後、バルブ D23 を開き、圧力送出ガス (He) 4 により有機モノマータンク 17 より、有機モノマー配管 36a、b、c を介して液体流量指示器 5 に DVS-BCB モノマーを供給した。ここで、DVS-BCB モノマーの供給速度を精密に制御しながら、気化制御器 6 に送る。He キャリアガス流量  $500\text{ sccm}$ 、気化温度  $150^\circ\text{C}$  の気化条件より、DVS-BCB モノマーの供給速度は  $0.03\text{ g/分}$  とした。この段階では、気化制御器内のダイヤフラムバルブ 6h が“閉”とする。

【0058】その後、気化制御器 6 内のダイヤフラムバルブ 6h を開き、DVS-BCB モノマーの気化を行う。気化された DVS-BCB モノマーは He キャリアガスとともに、反応室 11 内のシャワーヘッド 18 で分散させた後、シリコン基板 14 上に吹き付けた。 $300^\circ\text{C}$  に加熱された基板表面上では、DVS-BCB モノマーの重合反応を生じて DVS-BCB 高分子膜（有機絶縁膜）が形成される。モノマーの吸着効率が  $20\%$  の場合、8 インチ基板基板上に  $1\mu\text{m}$  の DVS-BCB 膜を成膜するには、約  $0.15\text{ g}$  の DVS-BCB モノマーの供給が必要である。従って、液体流量指示器 5 より流速  $0.03\text{ g/分}$  の DVS-BCB モノマーを 5 分間供給する。この際、排気配管 40 には未重合の DVS-BCB モノマーが含まれているが、水冷により  $20^\circ\text{C}$  程度に冷やされた冷却トラップ 16 にて DVS-BCB モノマーが再液化され、排気ポンプ 10 に入り込まない。

【0059】所定量の DVS-BCB モノマーを気化させた後、気化制御器内のダイヤフラムバルブ 6h を閉じた。その後、バルブ K30 を閉じて He キャリアガス 2 の供給を停止し、反応室内のシリコン基板 14 を取り出す。

【0060】図 6 は、本発明による高分子膜成膜装置を用いて気化した DVS-BCB モノマーから得た DVS-BCB 高分子膜と文献 1 に示されたスピコーティング法により得られた DVS-BCB 高分子膜の赤外吸収スペクトルを比較する図である。吸収スペクトルはスピコーティング法とはほぼ同じものが得られており、DVS-BCB 膜が形成されていることがわかる。しかしながら、スピコーティング法で得た DVS-BCB 高分子膜は、 $1700 \sim 1900\text{ (cm}^{-1}\text{)}$  の領域で、赤外光の吸収率が增大している。この吸収は DVS-BCB 高分子膜の酸化に起因するとされており、スピコーティング法での成膜プロセス中の酸素混入が原因と考えられる。一方、高分子膜成膜装置を用いて気化した DVS-BCB モノマーから得られた高分子膜には、酸素を含まない厳密な雰囲気制御下で DVS-BCB 高分子膜の成膜を行ったため、このような赤外光の吸収が認められなかった。この DVS-BCB 高分子膜の比誘電率は  $2.7$  であった。

【0061】引き続き、図7から図21を用いて該高分子膜成膜装置による高分子膜の成膜後の配管内および気化制御器6内部の洗浄の一連のプロセス説明する。

【0062】まず、成膜完了後の初期状態（図7）では、バルブA20を“開”として、排気ポンプ10で反応室11、排気配管40、廃液配管39、気化制御器6、気化原料供給配管35a、35bを真空引きする。また、配管加熱ヒータ12によりキャリアガス供給配管38および気化原料供給配管35a、35b、廃液配管39、排気配管40は、高分子膜成膜時は有機モノマーの設定気化温度と同じあるいは該有機モノマーの重合反応が顕著（重合速度 $>1\%/分$ ）にならない範囲でわずかに高い温度に加熱されているが、洗浄時には、洗浄溶剤が気化しない温度、つまり洗浄溶剤の沸点以下に設定する。例えば、洗浄溶剤としてDVS-BCBモノマーの溶剤となるメシチレンを用いた場合にはその沸点である $164^{\circ}\text{C}$ よりも十分低い $120^{\circ}\text{C}$ とする。配管温度は、配管各所に設置された熱電対9によりモニターし、常に設定温度となるよう配管加熱ヒータを制御する。

【0063】次に、図8に示すようにバルブA20、バルブG26を“閉”、バルブE24、バルブI28を“開”とし、有機モノマー供給配管36bから、廃液配管39を介して、排気ポンプ10で減圧することにより有機モノマー供給配管36c、36d内を減圧し、さらに有機モノマーを排出し、冷却トラップ16で回収する。冷却トラップで回収することにより、排気ポンプ内に進入する量ならびに工場排気側に排出する量を低減することができる。排気ポンプに進入する量を低減することにより、有機モノマーが進入することによる故障が発生することが回避できる、また、排気ポンプの排出ガスに有機モノマーが含まれる量を低減できることから、工場排気処理の負荷低減につながる。

【0064】引き続き、図9に示すように、気化制御器内バルブ6hとバルブK30を開いて、キャリアガス供給配管38よりキャリアガス（He）2を気体流量制御器7aとキャリアガス供給フィルタ8を介して気化制御器6に供給し、さらに気化制御器内バルブ6hを経て有機モノマー供給配管36c、36dへ供給し、これらの内部に残留している有機モノマーを圧力送出することで、図8での有機モノマーの排出をさらに促進する。これを数分、ここでは1分間行う。

【0065】次に、図10に示すようにバルブE24、バルブI28、バルブK30を“閉”とし、バルブB21を“開”とし、液体流量指示器5、有機モノマー供給配管36d、気化制御器内バルブ6h、気化原料供給配管35a、バルブB21、廃液配管39を介して有機モノマー供給配管36c内を真空引きする。液体流量指示器5内の配管は非常に細いため、図9、図10のように両方向から有機モノマーの排出を行うことにより、より高速に排出される。

【0066】さらに図11に示すように、バルブM32、バルブC22を“開”とし、洗浄溶剤供給配管37を介して、洗浄溶剤タンク3より、洗浄溶剤3aを有機モノマー供給配管36c、36dへ供給する。洗浄溶剤は有機モノマーが溶解しやすいもので、毒性、可燃性等の安全性に優れたものが望ましい。これにより、有機モノマーは洗浄溶剤に溶解する。ここでは洗浄溶剤としてメシチレンを用いる。供給された洗浄溶剤は、気化制御器内バルブ6h、気化原料供給配管35a、バルブB21、廃液配管39を介して排気ポンプ10により排出される。これを数分間、ここでは1分間行う。この際、洗浄溶剤は配管内に残留している有機モノマーを押し出すように排出されると同時に、配管内に付着残留している有機モノマーを溶解し、同時に排出されることにより、配管内が洗浄される。

【0067】引き続き図12に示すように、図11に引き続き洗浄溶剤を供給しながらバルブB21を“閉”とすることで、して、気化原料供給配管35a、気化制御器内バルブ6h、液体流量指示器5、有機モノマー供給配管36c、36d内を洗浄溶剤で満たす。十分に洗浄溶剤が充填されたところで、図13に示すように、バルブC22、バルブM32を“閉”とする。これにより、さらに図11での工程でも溶解しきれなかった配管内に残留している有機モノマーを洗浄溶剤で溶解させる。

【0068】次に、配管内の有機モノマーが十分溶解したところで、図14に示すように、バルブC22、バルブE24、バルブI28を“開”とし、排気ポンプ10で減圧することにより、37b、36c中の有機モノマーの溶解した洗浄溶剤を廃液配管39を介して排出する。排出された有機モノマーの溶解した洗浄溶剤は冷却トラップ16において、回収され、排気ポンプ内に進入する量ならびに工場排気側に排出する量を抑えることができる。

【0069】さらに、図15に示すようにバルブE24バルブI28を“閉”とし、バルブB21と気化制御器内バルブ6hを“開”とすることで、液体流量指示器5、有機モノマー供給配管36d、気化制御器6、気化原料供給配管35a内に残留している有機モノマーの溶解した洗浄溶剤を排気ポンプ10で減圧することにより排出する。

【0070】図11～図15に示した工程は配管内ならびに気化制御器6内の洗浄工程であり、必要に応じて繰り返して、ここでは3回繰り返して行った。これにより、バルブA20内を除き、配管内に残留している有機モノマーは全て排出される。

【0071】以上の工程を行った後、図16に示すように、バルブB21を“閉”、バルブA20、バルブM32を“開”として、洗浄溶剤を反応室11、排気配管40を介して排出する。これまでの図15までの工程では

バルブA20の内部を洗浄することができなかったため、図16の工程を行うことで、バルブA20を洗浄することができる。

【0072】次に図17に示すように、バルブM32、気化制御器内バルブ6h、バルブA20を“閉”、バルブE24、バルブI28を“開”とすることで、図16で用いた洗浄溶剤を廃液配管39を介して排出する。これは液体流量指示器5の配管が非常に細いため排出速度を向上するためと、必要以上に反応室11内へ成膜に関与する以外の物質を供給しないためである。以上により、配管内の有機モノマーは全て排出される。

【0073】さらに、図18に示すように、バルブE24、I28を“閉”、バルブ31、気化制御器6h、バルブB21を“開”として、パージガス19、ここではヘリウムガスをパージガス供給配管42を介して、配管内へ供給する。気化原料供給配管35a、気化制御器6、液体流量指示器5、有機モノマー供給配管36c、36d内に残留している洗浄溶剤はパージガス19によりパージされる。洗浄溶剤も液体であるため、単に真空引きを行うだけでは排出に多大な時間を要してしまうことから、本工程を実施することにより洗浄溶剤の排出速度を大幅に向上することができる。

【0074】図19に示すように、引き続きパージガスを供給しながらバルブB21を“閉”バルブA20を“開”とすることで、バルブA20内に残留している洗浄溶剤もパージすることが可能となる。以上により配管内のパージは完全に行うことができる。

【0075】さらに図20に示すように、引き続きパージガスを供給しながらバルブK30を“開”とし、キャリアガス供給配管38を介して、キャリアガス2を気化制御器6内へ供給し、気化制御器内6内部をパージすることで、気化制御器6内の各部は十二分にパージすることができる。

【0076】図21に示すように、バルブC22、バルブL31を“閉”とすることで、待機状態となり有機モノマー供給配管36c、d、気化原料供給配管35aは排気ポンプ10により真空引きされる。

【0077】以上の洗浄により、一部反応が進行した有機モノマーや再液化してしまった有機モノマーも除去することができ、装置の動作安定性を確保できる。

【0078】上記洗浄の工程において、排気ポンプ10により配管および気化制御器6から排出された洗浄溶剤と洗浄溶剤に溶解した有機モノマーは、ヒータにより加熱された配管を経て、水冷トラップ16に到達し、トラップの冷却により再液化し、液体として回収された。これにより洗浄溶剤と溶解した有機モノマーは排気ポンプ10内に供給されることはなくなり、排気ポンプ10の故障原因となることはない。

【0079】なお、複数枚の半導体基板へ有機膜成膜を行った後、気体流量制御器7およびバルブN33を経

て、反応室11内にクリーニングガス19としてここでは酸素と $C_2F_6$ ガスを導入し、反応室11内を排気ポンプ10により0.5～5 Torrに保ち、金属製のシャワーヘッド18に13.56MHzの高周波を印加して酸素プラズマを発生させて反応室11内壁の有機絶縁膜を除去して反応室11内の清浄度を保つ。

【0080】以上の一連の工程により、高分子膜の成膜とそれに伴い付着した有機物の洗浄を行う。さらに繰り返し製造を行う。

【0081】

【発明の効果】本発明の高分子膜の製造装置においては、有機モノマーをキャリアガスを利用して気化させ、基板上に直接吹き付ける機構を有しているため、効率良く高分子膜を成膜させることができる。また、有機モノマーは蒸気圧が低いので、配管内または気化制御器内で再液化しさらに重合する問題もあるが、洗浄機構を設けることで、配管等を清浄な状態に維持することが可能となり、製造装置の動作安定性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である高分子膜成膜装置の概略図である。

【図2】本発明の一実施形態である気化制御器の断面模式図である。

【図3】DVS-BCBモノマーを加熱した場合の未反応モノマー残留率と加熱時間の関係図である。

【図4】本発明の一実施形態である気化制御器における気化室全圧PとHeキャリアガス流量との関係を示す図である。

【図5】本発明の一実施形態である気化制御器におけるDVS-BCBモノマー気化温度と最大モノマー供給量の関係を示す気化特性図である。

【図6】本発明の実施例1による高分子製造装置を用いて形成したDVS-BCB高分子膜と従来法であるスピコート法で形成されたDVS-BCB高分子膜の赤外線吸収特性を比較したものである。

【図7】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図8】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図9】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図10】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図11】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図12】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図13】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図14】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の

洗浄工程図である。

【図15】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図16】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図17】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図18】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図19】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図20】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

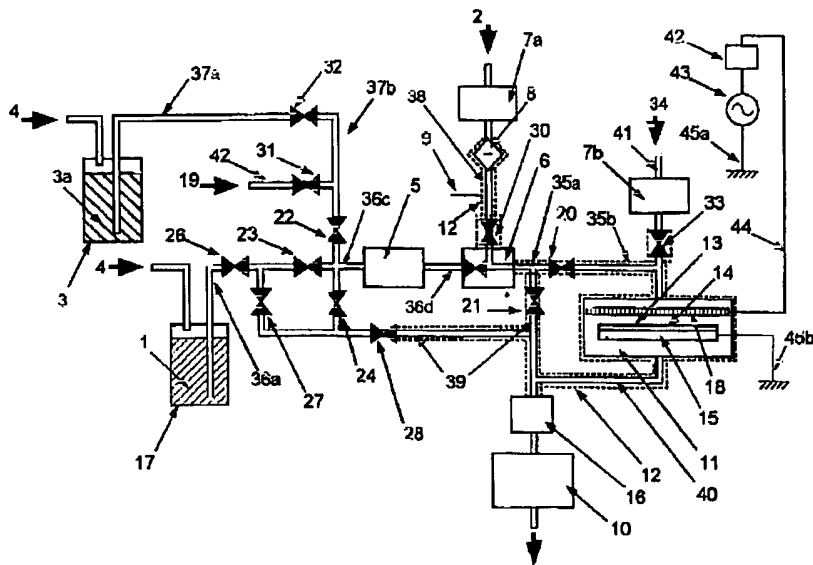
【図21】本願発明の実施例による高分子膜成膜装置の洗浄工程図である。

【図22】有機モノマーを蒸発させて高分子膜を得る従来法の説明図である。

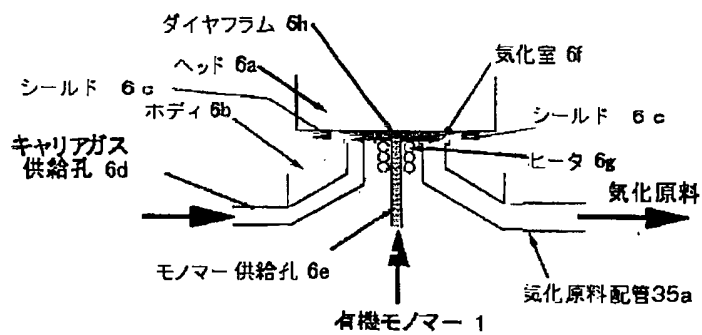
【符号の説明】

- |                |                       |
|----------------|-----------------------|
| 1 有機モノマー       | 13 有機絶縁膜              |
| 2 キャリアガス       | 14 半導体集積回路が形成された半導体基板 |
| 3 洗浄溶剤タンク      | 15 基板加熱部              |
| 3a 洗浄溶剤        | 16 水冷トラップ             |
| 4 圧力送出ガス       | 17 有機モノマータンク          |
| 5 液体流量指示器      | 18 シャワーヘッド            |
| 6 気化制御器        | 20 バルブA               |
| 6a ヘッド         | 21 バルブB               |
| 6b ボディ         | 22 バルブC               |
| 6c シールド        | 23 バルブD               |
| 6d キャリアガス供給孔   | 24 バルブE               |
| 6e 有機モノマー供給孔   | 25 バルブF               |
| 6f 気化室         | 26 バルブG               |
| 6g ヒータ         | 27 バルブH               |
| 6h 気化制御器内バルブ   | 28 バルブI               |
| 7a, 7b 気体流量制御器 | 29 バルブJ               |
| 8 フィルタ         | 30 バルブK               |
| 9 熱電対          | 31 バルブL               |
| 10 排気ポンプ       | 32 バルブM               |
| 11 反応室         | 33 バルブ                |
| 12 配管加熱ヒータ     | 34 クリーニングガス           |
|                | 35a, 35b 気化原料供給配管     |
|                | 36 有機モノマー供給配管         |
|                | 37a, 37b 洗浄溶剤供給配管     |
|                | 38 キャリアガス供給配管         |
|                | 39 廃液配管               |
|                | 40 排気配管               |
|                | 41 クリーニングガス供給配管       |
|                | 42 マッチングボックス          |
|                | 43 RF電源               |
|                | 44 RFケーブル             |
|                | 45a, 45b アース線         |
|                | 50 排気ポンプ              |
|                | 51 反応室                |
|                | 52 有機絶縁膜              |
|                | 53 半導体基板              |
|                | 54 基板加熱部              |
|                | 55 タンク                |
|                | 56 気化原料配管             |

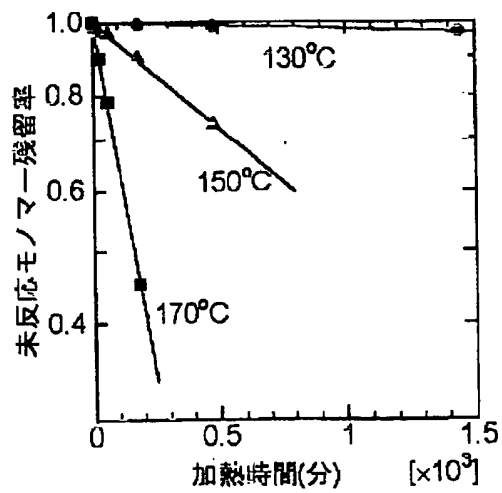
【図1】



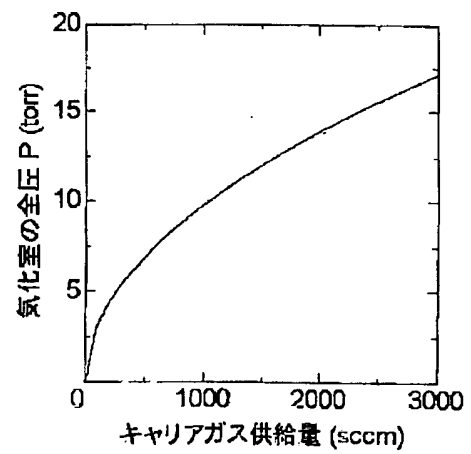
【図2】



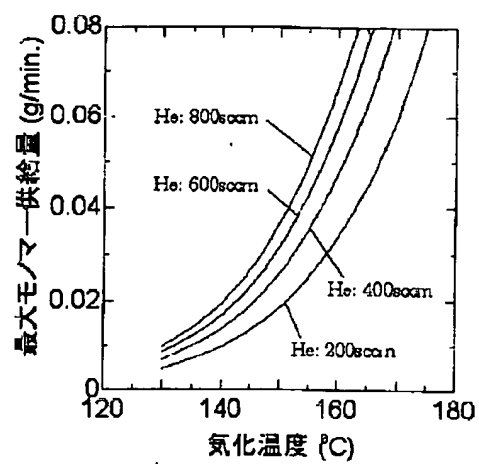
【図3】



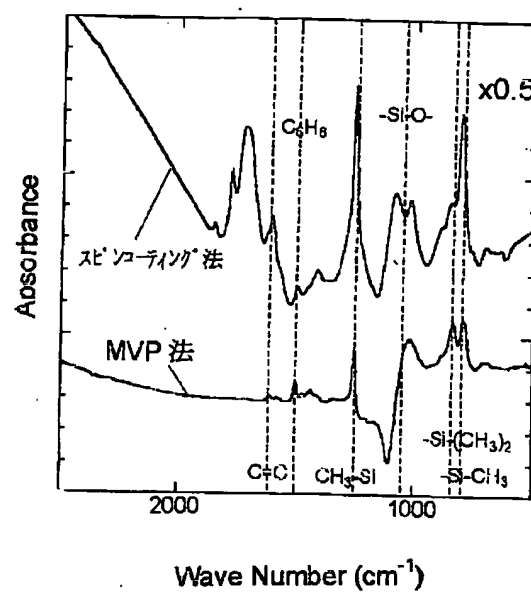
【図4】



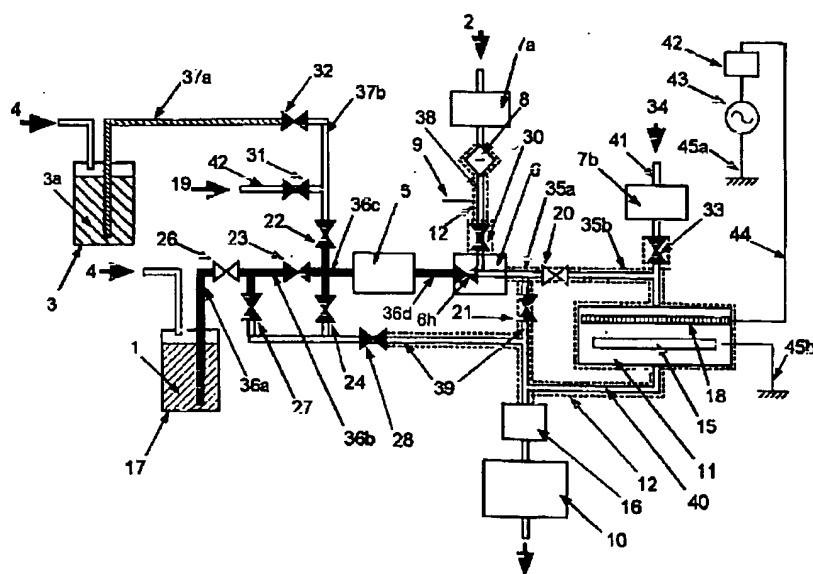
【図5】



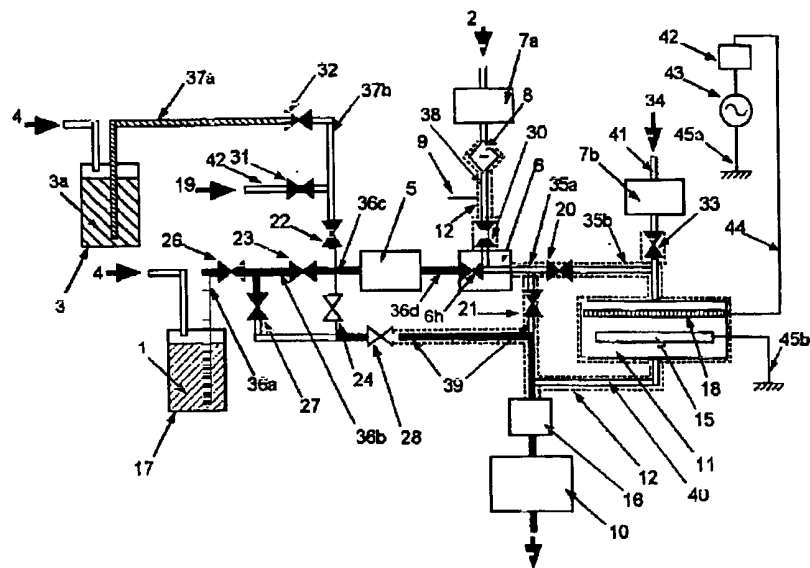
【図6】



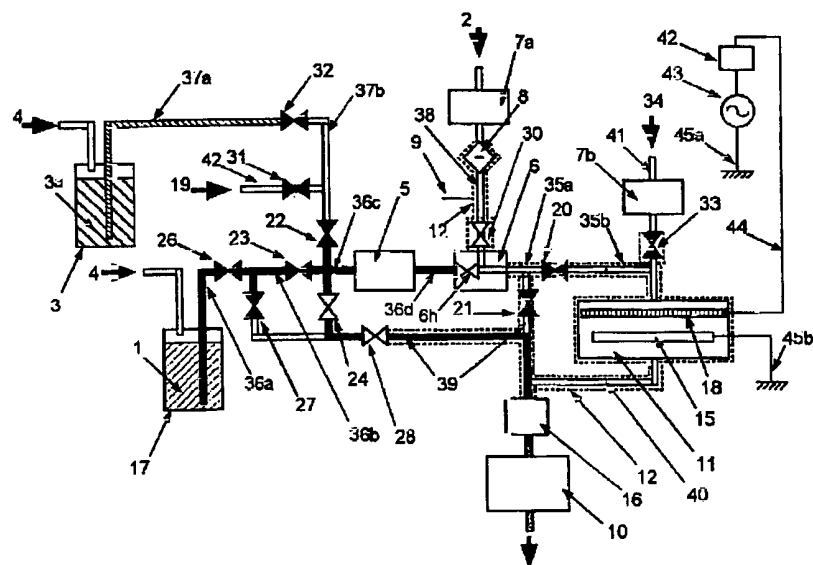
【図7】



【図8】

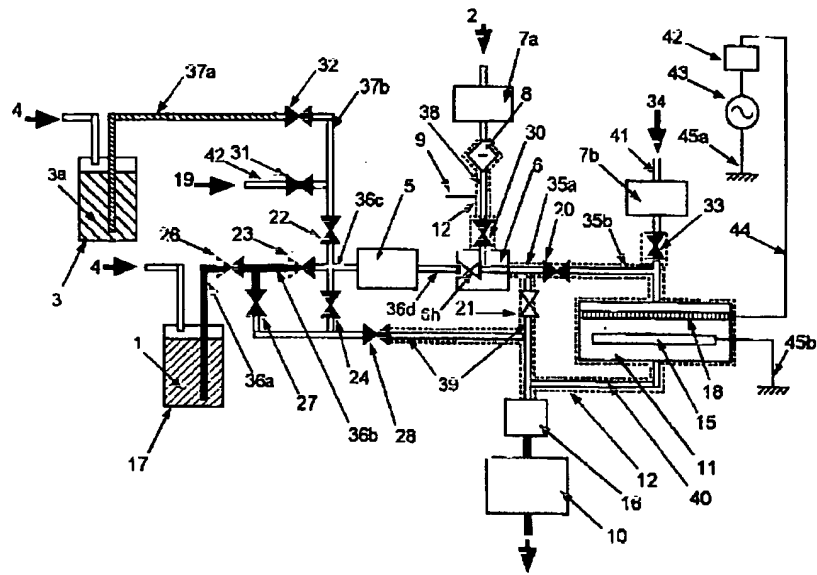


【図9】

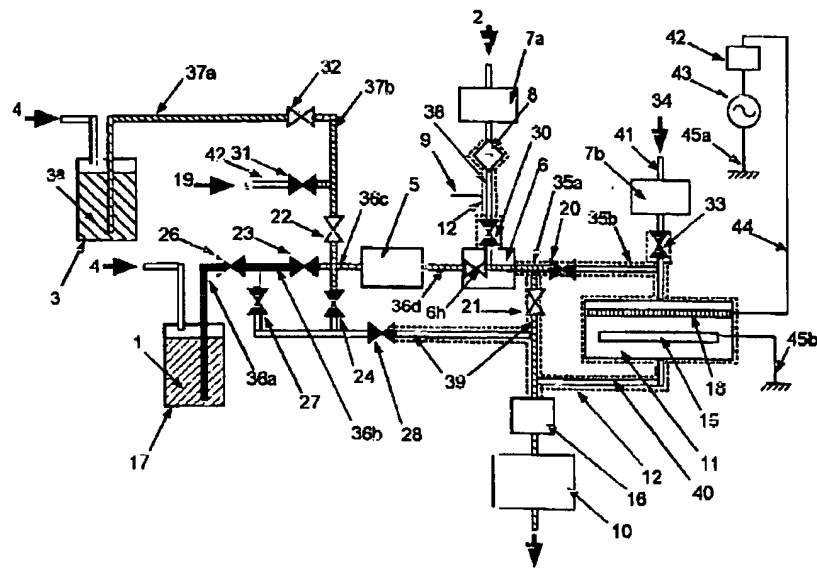




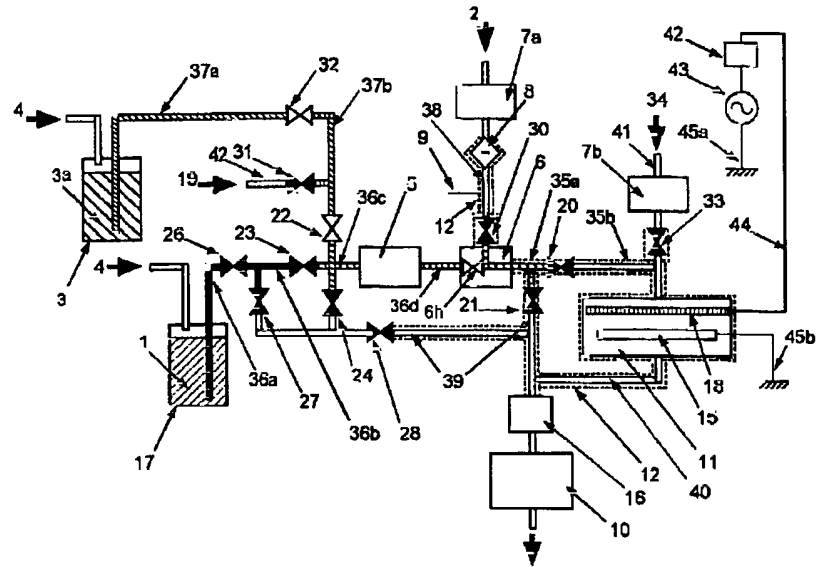
【図10】



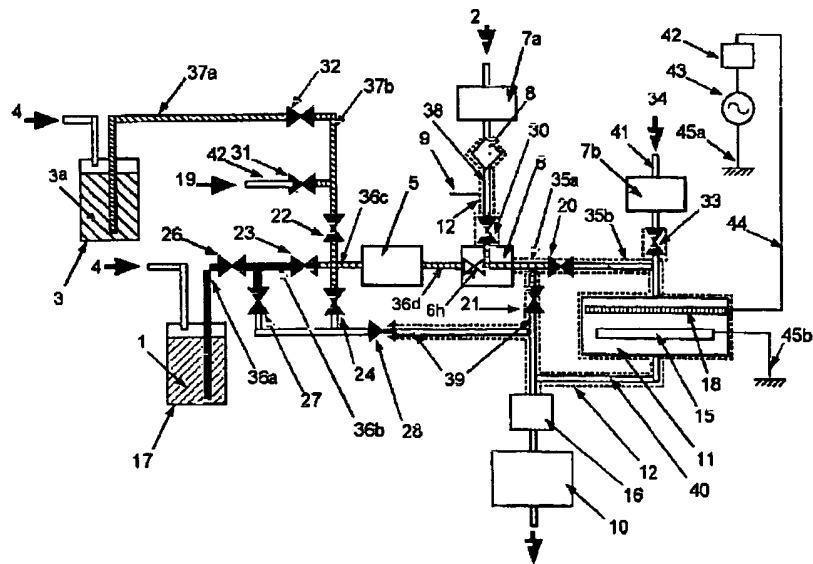
【図11】



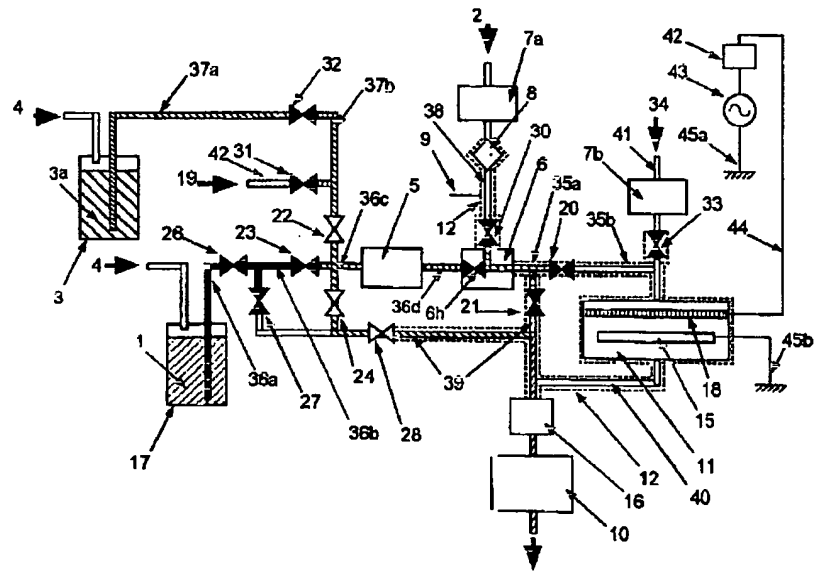
【図12】



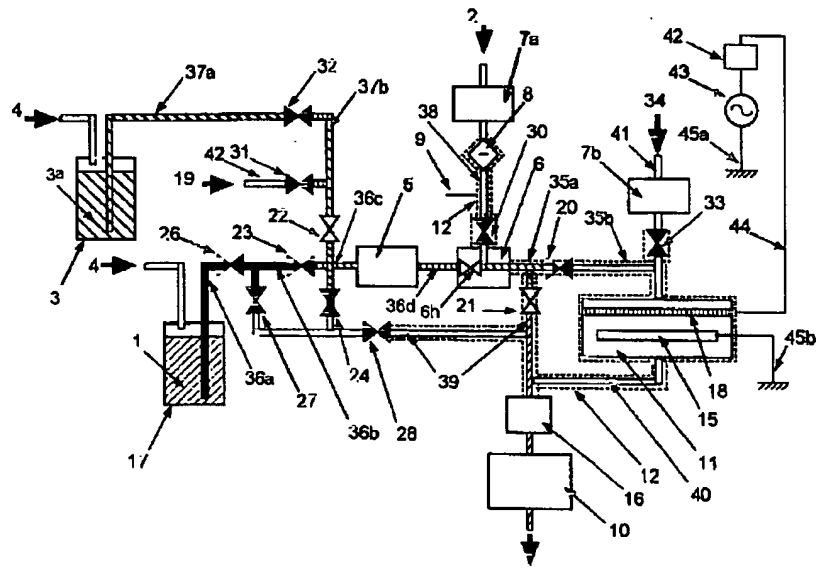
【図13】



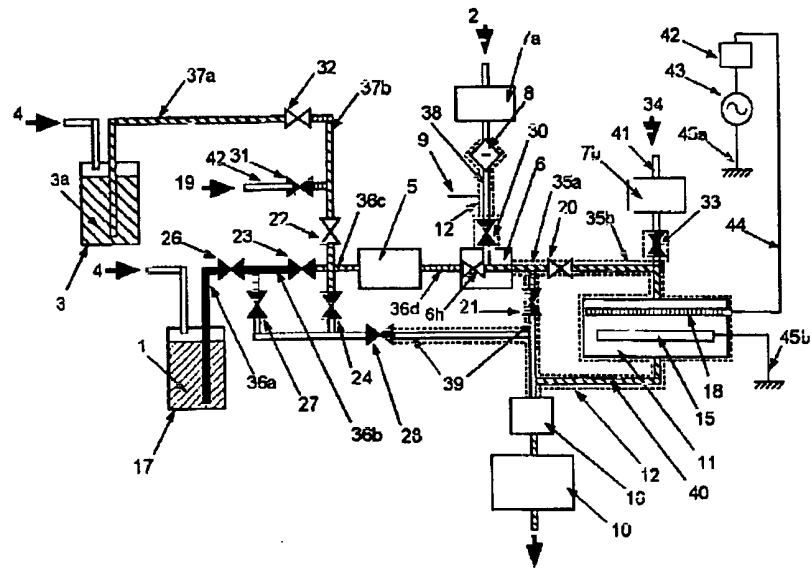
【図14】



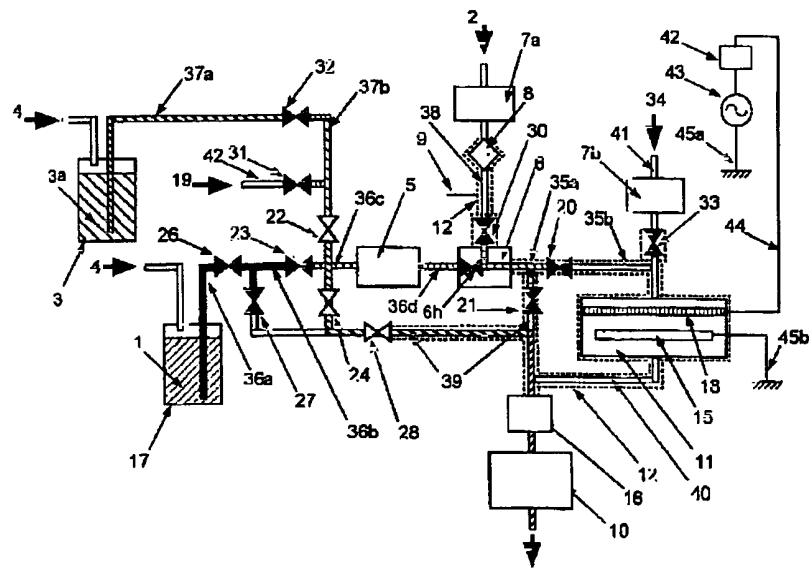
【図15】



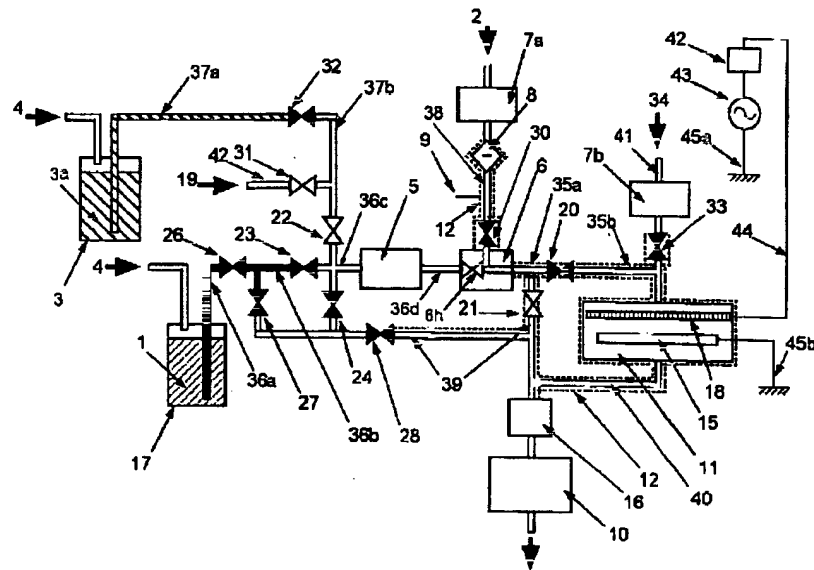
【図16】



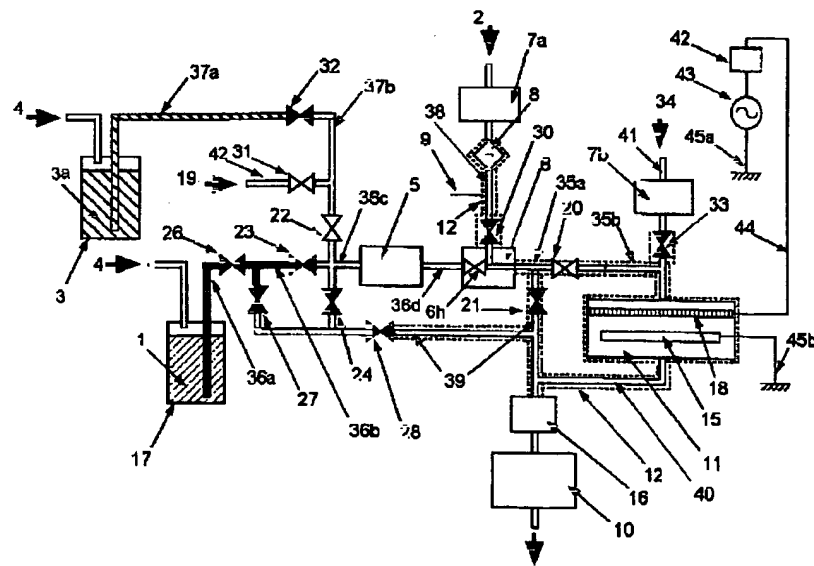
【図17】



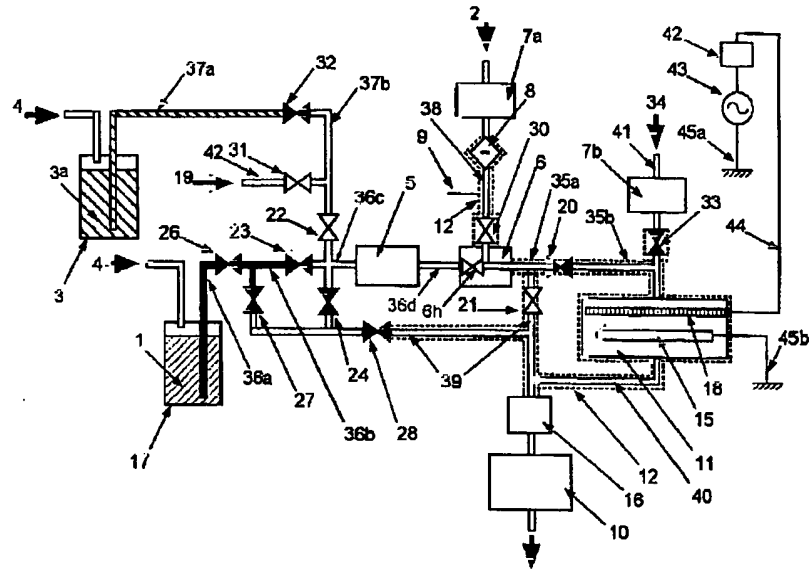
【図18】



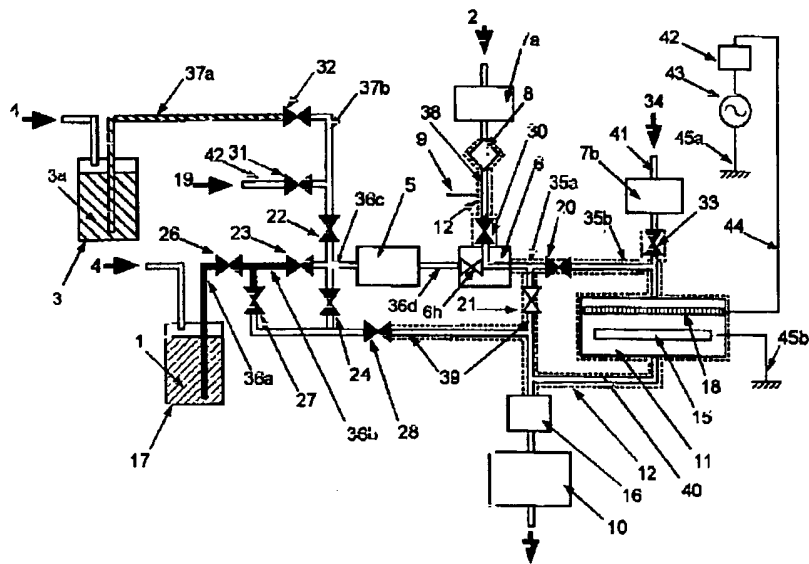
【図19】



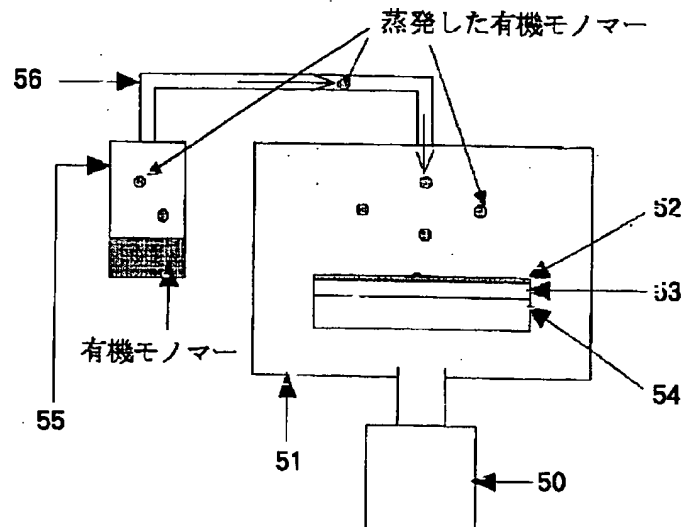
【図20】



【図21】



【図22】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup> H 0 1 L 21/312	識別記号	F I H 0 1 L 21/312	(参考) A 5 F 0 5 8
(72)発明者 林 喜宏 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内		Fターム(参考) 4F071 AA67 AA81 AG03 AG16 AG33 AH12 AH13 BB10 BC01 4J011 AA05 AB01 AC04 QA43 UA05 VA03 VA09 WA01	
(72)発明者 中野 昭典 東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エ ー・エス・エム株式会社内		4J031 CA02 CA06 CA20 CA47 CE06 CE10 CF07 CG02 CG04 CG12 CG17 CG25 CG33 CG40	
(72)発明者 清水 三喜男 東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エ ー・エス・エム株式会社内		4J032 CA12 CB01 CE01 CE14 CE20 CF05 CF08 CG00 CG01	
(72)発明者 西川 智寿 東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エ ー・エス・エム株式会社内		5F045 AA08 AB39 AC15 AC16 AC17 AD06 AD07 AD08 AE21 AF03 EB05 EC07 EC09 EE02 EE12 EE14 EF05 EG08 EH05 5F058 AA10 AC10 AF02 AH01	

THIS PAGE BLANK (USPTO)